

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11116837
PUBLICATION DATE : 27-04-99

APPLICATION DATE : 13-10-97
APPLICATION NUMBER : 09278992

APPLICANT : SHOWA DENKO KK;

INVENTOR : MASATSUJI EIKO;

INT.CL. : C09B 67/02 C09B 47/04 C09B 61/00

TITLE : DYE COMPLEX AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dye complex excellent in light resistance, storage stability and elution resistance and dispersibility.

SOLUTION: This dye complex comprises a dye, a direct chain-like polycation compound not having a cyclic sugar-structure in the molecule and a layered clay mineral. Thereby, the dye and the polycation compound can be formed into a structure held in an intercalation of the layered clay mineral. The dye complex is obtained by bringing the dye into contact with the polycation compound and the layered clay mineral in a solvent.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(II)特許出願公開番号

特開平11-116837

(43) 公開日 平成11年(1999)4月27日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 9 B 67/02
47/04
61/00

識別記号

F I
C 0 9 B 67/02
47/04
61/00

A

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-278992

(71) 出國人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(22) 山縣日 平成9年(1997)10月13日

(72) 発明者 正社 詠子

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号
昭和電工株式会社総合研究所内

(74)代理人 助理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 色素複合体及びその製造方法

(57) [要約]

【課題】 耐光性、貯蔵安定性、耐溶出性及び分散性に優れた色素複合体を提供すること。

【解決手段】 色素と分子内に環状糖構造を有さない直鎖状ポリカチオン化合物と層状粘土鉱物からなる色素複合体である。上記で色素とポリカチオン化合物は層状粘土鉱物の層間に抱持された構造とすることができる。この色素複合体は色素と上記ポリカチオン化合物と層状粘土鉱物を溶液中で接触させることにより得られる。

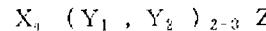
【特許請求の範囲】

【請求項1】 色素と分子内に環状糖構造を有さない直鎖状ポリカチオン化合物と層状粘土鉱物からなる色素複合体。

【請求項2】 層状粘土鉱物の層間に色素と分子内に環状糖構造を有さない直鎖状ポリカチオン化合物が抱持されてなる色素複合体。

【請求項3】 色素を、分子内に環状糖構造を有さない直鎖状ポリカチオン化合物と層状粘土鉱物に接触させることを特徴とする色素複合体の製造方法。

【請求項4】 色素を溶媒に溶解し、その溶液に分子内



(式中、XはKまたはNaまたはCaまたはMgであり、Y₁はMg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ni, Zn, Liのうちいずれか1種または2種の組み合わせであり、Y₂はAl, Fe³⁺, Mn³⁺のうちいずれか1種または2種の組み合わせであり、ZはSiまたはAlである。mは、ZおよびY₁, Y₂項中のイオンの置換により生ずる荷電の変動により償われるものである。)である請求項1～6記載の色素複合体及びその製造方法。

【請求項8】 層状粘土鉱物がモンモリロナイト、バデライト、ヘクトライト、サボナイト、ノントロナイト、ソーコナイト、スチーブンサイトである請求項1～7記載の色素複合体及びその製造方法。

【請求項9】 請求項1～8記載の色素複合体を含有する化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、色素複合体とその製造方法及び該色素複合体を配合して得られる化粧料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】質感、商品性、付加価値を高めることを目的として、従来、色素が化粧品、織物、食品に添加されている。天然系と合成系の色素の内、特に天然系色素は古来より利用され、高い安全性と自然な発色を有することと、天然品指向の高まりに伴いその需要は近年ますます増大している。しかし多くの天然系色素、及び一部の合成系色素は、耐光性、耐熱性、耐酸性、鮮明性、貯蔵安定性などが十分ではないという問題がある。また、化粧品に配合するためには、水溶性基剤中のみならず油溶性基剤中においても良好な分散性を有することや、皮膚に対する染着性を持たないことが求められている。

【0003】従来、天然系色素の安定性及び分散性等を改善する研究は、特開昭61-293907、特開昭63-297464

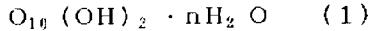
、特開平4-59875、特開平4-77562などで行われてきたが、その改善効果は十分なものではなかった。また、従来、カチオン性の多糖であるキトサンを用いて、安定性、分散性が改善された色素複合体を製造する試みがなされている(特開平3-139569、特開平4-320457)。しか

に環状糖構造を有さない直鎖状ポリカチオン化合物及び膨潤させた層状粘土鉱物を添加し、次いで沪別、洗浄、乾燥することを特徴とする色素複合体の製造方法。

【請求項5】 色素がポルフィリン系色素、カロテノイド系色素、またはキノン系色素であることを特徴とする請求項1～4に記載の色素複合体及びその製造方法。

【請求項6】 分子内に環状糖構造を有さない直鎖状ポリカチオン化合物がポリエチレンイミン、ポリアリアルアミン、及び/または硫酸プロタミンであることを特徴とする請求項1～5記載の色素複合体及びその製造方法。

【請求項7】 層状粘土鉱物が、下記一般式(1)



しながら、キトサンを溶解して利用するためには酸性pHの溶媒を使用する必要があり、そのために使用可能な色素が制限されるという欠点があった。従って、様々なpHの溶媒と共に使用可能で、さらにはより安価な化合物を用いて、安定性、分散性などが改善された色素複合体を製造する方法の開発が求められていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の主な目的は、耐光性、貯蔵安定性、耐溶出性、水溶性基剤中及び油溶性基剤中での分散性などに優れ、化粧料などに利用可能な色素複合体、及びその製造方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前述の問題点を解決するため鋭意研究を重ねた結果、分子内に環状糖構造を有さない直鎖状ポリカチオン化合物と層状粘土鉱物と色素を複合化することで、前述した目的が達成されることを見出し、本発明を完成させるに至った。本発明は基本的には以下の各項からなる。

① 色素と分子内に環状糖構造を有さない直鎖状ポリカチオン化合物と層状粘土鉱物からなる色素複合体。

② 層状粘土鉱物の層間に色素と分子内に環状糖構造を有さない直鎖状ポリカチオン化合物が抱持されていなる色素複合体。

③ 色素を、分子内に環状糖構造を有さない直鎖状ポリカチオン化合物と層状粘土鉱物に接触させることを特徴とする色素複合体の製造方法。

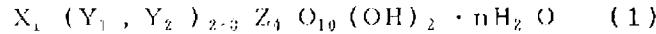
④ 色素を溶媒に溶解し、その溶液に分子内に環状糖構造を有さない直鎖状ポリカチオン化合物及び膨潤させた層状粘土鉱物を添加し、次いで沪別、洗浄、乾燥することを特徴とする色素複合体の製造方法。

⑤ 上記③～④記載の色素複合体を含有する化粧料。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の色素複合体において使用される色素としては、例えばポルフィリン系色素、カロテノイド系色素、キノン系色素などが挙げられるが、他の合成系色素、天然系色素も同様に利用可能である。ポルフィリン系色素の具

体的な例としては、クロロフィル、クロロフィリン、ササ色素、銅クロロフィル、銅クロロフィリンナトリウム、鉄クロロフィリンナトリウムなどが挙げられる。カロテノイド系色素の具体的な例としては、イモカロテン、デュナリエラカロテン、ニンジンカロテン、バーム油カロテン、オキアミ色素、エビ色素、バブリカ色素、トウモロコシ色素、トマト色素、マリーゴールド色素、ファフィア色素、オレンジ色素、ヘマトコッカス色素、アナトー色素、アナトール色素、クチナシ黄色素などが挙げられる。キノン系色素の具体的な例としては、アカネ色素、コニール色素、ラック色素、アルカネット色素、シコン色素などが挙げられる。



(式中、XはKまたはNaまたはCaまたはMgであり、Y₁はMg²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ni, Zn, Liのうちいずれか1種または2種の組み合わせであり、Y₂はAl, Fe³⁺, Mn³⁺のうちいずれか1種または2種の組み合わせであり、ZはSiまたはAlである。mは、ZおよびY₁, Y₂項中のイオンの置換により生ずる荷電の変動により償われるものである。) 一般式(1)の層状粘土鉱物としてはモンモリロナイト、バデライト、ヘクトライト、サボナイト、ノントロナイト、ソーコナイト、スチーブンサイトなどがある。

【0010】上記の色素、ポリカチオン化合物、層状粘土鉱物の組成割合は、使用する色素の性質に応じて様々なに調整されるが、一般的な天然系色素を使用する場合は、層状粘土鉱物の100重量部に対して、色素を0.001～50重量部、ポリカチオン化合物を0.01～500重量部の割合にして目的の色素複合体を得ることができる。本発明の色素複合体は色素と分子内に環状糖構造を有さないポリカチオン化合物と層状粘土鉱物よりなる複合体であるが、その好ましい複合体の形態は膨潤した層状粘土鉱物の層間に色素と分子内に環状糖構造を有さないポリカチオン化合物が入り込み抱持された状態のものである。

【0011】本発明の色素複合体は色素と分子内に環状糖構造を有さないポリカチオン化合物と層状粘土鉱物を接触させることにより得られる。この接触は一般的には溶媒を用いて液状で行う。例えば、色素を0.0001～40重量%になるよう溶媒に溶解し、ここに分子内に環状糖構造を有さない直鎖状ポリカチオン化合物を必要量添加し、室温ないし溶媒の沸点付近までの任意の温度範囲内で静置あるいは搅拌し、さらにここへ、溶媒を用いて十分膨潤させた層状粘土鉱物を必要量添加し、室温ないし溶媒の沸点付近までの任意の温度範囲内で静置あるいは搅拌することで、目的の色素複合体を製造することができる。生成した色素複合体は、沪別、洗浄、乾燥、溶媒の留去などを組み合わせて精製、濃縮される。得られた色素複合体は必要により粉碎する。上記において色素を溶解する溶媒、層状粘土鉱物を膨潤させる溶媒及び精製において用いられる溶媒は、色素や層状粘土鉱物の性質

【0008】本発明の色素複合体において使用される、分子内に環状糖構造を有さない直鎖状ポリカチオン化合物としては、例えばポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、硫酸プロタミン、ポリリシン、ポリアミノメチル、ポリエチレンポリアミン、アミノアルキルアクリレートなどが挙げられるがこの限りではない。また、その分子量は、目的や使用する色素の性質に応じて様々なものが利用可能である。

【0009】本発明の色素複合体に使用される層状粘土鉱物は、様々なものがあるが、それらは下記一般式

(1)に示される。層状粘土鉱物の大きさは、目的に応じて様々な大きさのものを利用することができる。



に応じた様々な溶媒が使用されるが、例えば水、水溶液、アルコール類、ケトン類、及びこれらの混合物などが好適に利用可能である。

【0012】

【作用】ポリカチオン化合物が分子内に環状糖構造を有する直鎖状化合物、例えばキトサンでは溶媒が酸性のものに限られるが、本発明で使用される分子内に環状構造を有さない直鎖状ポリカチオン化合物ではそのような制限はない。本発明においては色素が上記のポリカチオン化合物に吸着される。一方層状粘土鉱物は層間にアニオンが存在する。層状粘土鉱物を十分に膨潤させることにより、前記の色素を吸着したポリカチオン化合物が、この層状粘土鉱物の層間に入り、イオン結合のような形で抱持されていると考えられる。そのため安定した色素複合体が得られる。

【0013】本発明の色素複合体は、例えば化粧料、医薬部外品等に配合して用いることができる。これらの化粧料および医薬部外品の形態としては、例えば、油剤、液剤、ローション剤、リニメント剤、油脂性軟膏基剤、O/W型親水軟膏基剤及びW/O型親水軟膏基剤等の乳剤性軟膏基剤、水溶性軟膏基剤、バスタ剤、硬膏剤、貼付剤、クリーム、乳液、口紅、アイシャドウ、ほほ紅、ファンデーション、マスカラ、アイブロー、アイライン等が挙げられるが、これに限定されるものではない。これらの形態の化粧料及び医薬部外品は、常法に従って調製でき、また、その調製にはこの分野で従来公知のものを広く使用できる。

【0014】また、本発明の色素複合体を製造する際、あるいは化粧料、医薬部外品などに本発明の色素複合体の配合を行う際には、必要に応じて種々の薬剤を加えることができる。添加される薬剤としては、乳化剤、増粘剤、香料、防腐剤、殺菌剤、保湿剤、乳化安定剤、薬効剤、着色料、酸化防止剤、pH調製剤、紫外線吸収剤、紫外線散乱剤などが挙げられ、これらを単独または2種以上混合して使用することができる。こうした薬剤と本発明の色素複合体を併用することで、化粧料、医薬部外品などの用途においてより有用な性質を付与すること

が可能である。

【0015】

【実施例】以下に本発明について代表的な例を示し、さらに具体的に説明する。ただし、これらは単なる例示であり、本発明はこれらののみに限られるものではない。

実施例1

色素として銅クロロフィリンナトリウム1.0gを水100mlに溶解させた溶液中に、ポリエチレンイミン（アルドリッヂ社製）5.0gまたはポリアリルアミン（アルドリッヂ社製）5.0gまたは硫酸プロタミン（大和化成製）5.0gを水100mlに溶解させた溶液を添加し、室温で攪拌を行った。別に、層状粘土鉱物としてヘクトタイト（商品名：ルーセンタイト（コーポケミカル株式会社製））25gを水500mlに分散させ膨潤させたものを用意し、この中に先に混合・攪拌しておいた銅クロロフィリンナトリウム、ポリエチレンイミンまたはポリアリルアミンまたは硫酸プロタミン混合溶液を添加し室温で攪拌を行った。固形物を汎別・水洗した後、凍結乾燥して目的の色素複合体を得た。

【0016】実施例2

クチナシ黄色素（和光純薬株式会社製）1.0gを水100mlに溶解させた溶液中に、ポリエチレンイミン（アルドリッヂ社製）5.0gまたはポリアリルアミン（アルドリッヂ社製）5.0gまたは硫酸プロタミン（大和化成製）5.0gを水100mlに溶解させた溶液を添加し、室温で攪拌を行った。別に、前記ルーセンタイト（コーポケミカル株式会社製）25gを水500mlに分散させ膨潤させたものを用意し、この中に先に混合・攪拌しておいたクチナシ黄色素、ポリエチレンイミンまたはポリアリルアミンまたは硫酸プロタミン混合溶液を添加し室温で攪拌を行った。固形物を汎別・水洗した後、凍結乾燥して目的の色素複合体を得た。

【0017】実施例3

コチニール色素（和光純薬株式会社製）1.0gを水100mlに溶解させた溶液中に、ポリエチレンイミン（アルドリッヂ社製）5.0gまたはポリアリルアミン（アルドリッヂ社製）5.0gまたは硫酸プロタミン（大和化成製）5.0gを水100mlに溶解させた溶液を添加し、室温で攪拌を行った。別に、前記ルーセンタイト25gを水500mlに分散させ膨潤させたものを用意し、この中に先に混合・攪拌しておいたコチニール色素、ポリエチレンイミンまたはポリアリルアミンまたは硫酸プロタミン混合溶液を添加しつつ室温で攪拌を行った。固形物を汎別・水洗した後、

凍結乾燥して目的の色素複合体を得た。

【0018】試験例1

上記実施例1～3で得られた各色素複合体を水および油溶性基剤に加え分散状態の確認を行った。検討した油溶性基剤は、流動パラフィン、スクアレン、グリセリン、オリーブ油、ヒマシ油、プロピレングリコール、パルミチン酸イソプロピルである。いずれの色素複合体も水および上記油溶性基剤中で均一に分散可能であり、期待される色調を示した。このとき比較対照として色素のみを上記油溶性基剤中に投じた。しかしながら、銅クロロフィリンナトリウムは黒変し、クチナシ黄色素とコチニール色素は凝集し、期待される色調を示すことはなかった。

【0019】試験例2

上記実施例1～3で得られた各色素複合体をスクアレン中に分散し、25°Cで5時間の白熱灯（ナショナル電器産業（株）製、シリカ、60W）照射を行い、最大吸収波長の吸光スペクトル値の変化を測定した。その結果、いずれの色素複合体においても最大吸収波長の吸光スペクトル値は低下せず、変色および退色は認められず、耐光性が向上していることが示された。なお、比較対照として色素のみを用いた場合と併せて結果を表1に示した。表中の耐光性は照射開始時の吸光スペクトル値を100としたとき、5時間後の吸光スペクトル値を示す。

【0020】試験例3

上記実施例1～3で得られた各色素複合体を40°C・75%相対湿度・遮光条件下で8週間保存し、最大吸収波長の吸光スペクトル値の変化を測定した。いずれの色素複合体においても最大吸収波長の吸光スペクトル値は低下せず、変色および退色は認められず、貯蔵安定性が向上していることが示された。なお、比較対照として色素のみを用いた場合は変色および退色が認められた。

【0021】試験例4

上記実施例1～3で得られた各色素複合体を0.1%となるよう、1%NaCl溶液中に懸濁し、30°Cで攪拌しながら、一定時間ごとに溶液を採取した。採取した溶液の固形物を汎別し、上澄みの吸光度を625nm（銅クロロフィリンナトリウム）または440nm（クチナシ黄色素）または530nm（コチニール色素）で測定することで溶出色素量を求めた。その結果、いずれの色素複合体においても色素の溶出は認められず、極めて耐溶出性の高い色素複合体であることが示された。

【0022】

【表1】

	耐光性 (%)		
	ポリエチレンイミン	ポリアリルアミン	硫酸プロタミン
試験例2	実施例1 比較例 100.0 93.1	100.0 54.0	86.9 58.9
	実施例2 比較例 96.0 95.0	96.7 74.3	100.0 97.4
	実施例3 比較例 100.0 87.9	88.9 74.9	92.8 91.1

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、分子内に環状糖構造を有さない直鎖状ポリカチオン化合物と色素と層状粘土鉱

物を複合体にして、耐光性・貯蔵安定性・耐溶出性および水溶性基剤中もしくは油溶性基剤中での分散性に優れた色素複合体を得ることができる。